

# ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

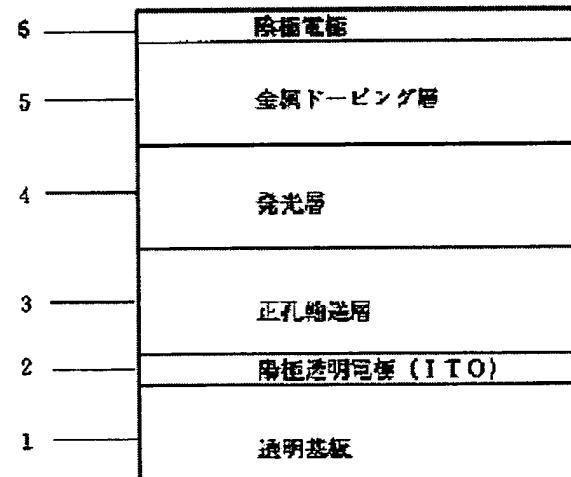
**Patent number:** JP10270171  
**Publication date:** 1998-10-09  
**Inventor:** KIDO JUNJI; MIZUKAMI TOKIO  
**Applicant:** KIDO JUNJI; AIMESU KK  
**Classification:**  
 - international: **H01L51/52; H05B33/14;**  
**H01L51/50; H05B33/14;** (IPC1-7):  
**H05B33/22**  
 - european: **H01L51/50G2; H01L51/52B;**  
**H05B33/14**  
**Application number:** JP19970075833 19970327  
**Priority number(s):** JP19970075833 19970327;  
 JP19970012815 19970127

**Also published as:**

- EP0855848 (A2)
- US6013384 (A1)
- EP0855848 (A3)

[Report a data error here](#)
**Abstract of JP10270171**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a low driving voltage and highly efficient high luminance light emission organic EL element by providing a light emission layer made of an organic compound between opposing positive and negative electrodes and further providing an organic compound layer doped with donor dopant metal in the boundary of the negative electrode. **SOLUTION:** A positive transparent electrode 2 and a negative electrode 6 which are made of ITO or the like are arranged opposite to each other on a transparent substrate 1 made of glass or the like, a hole transport layer 3 and a light emission layer 4 made of an organic compound are provided therebetween, the metallic doping layer 5 doped with



metal functioning as a donor dopant is formed in a boundary with the negative electrode 6, and thereby a highly efficient organic EL element is provided. For the donor dopant, alkaline metal of Li or the like having a work function of 4.2 eV or lower, alkaline earth metal of MG or the like or transition metal such as rare earth metal is preferably used, its concentration is preferably set to 0.1 to 99 wt.%, and a metal doping layer thickness is preferably set to 10 to 3000 &angst. Thus, the energy barrier of electron injection from the negative electrode is reduced and low voltage driving is performed.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平10-270171**

(43)公開日 平成10年(1998)10月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 05 B 33/22

H 05 B 33/22

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-75833

(22)出願日 平成9年(1997)3月27日

(31)優先権主張番号 特願平9-12815

(32)優先日 平9(1997)1月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 597011728

城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(71)出願人 593191350

株式会社アイメス

神奈川県藤沢市桐原町3番地

(72)発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72)発明者 水上 時雄

神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社アイメス内

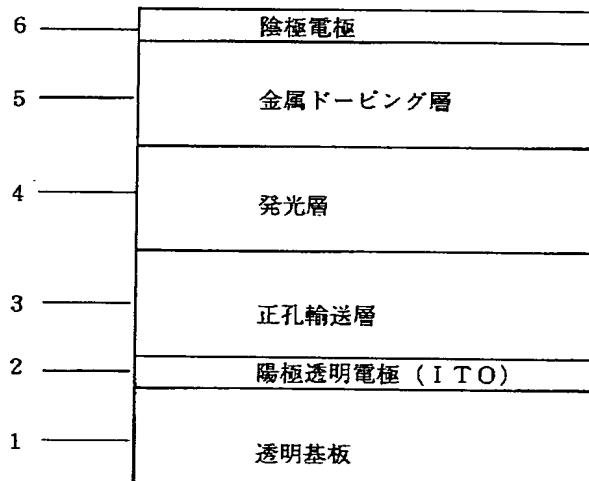
(74)代理人 弁理士 三浦 邦夫

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

(57)【要約】

【目的】 有機EL素子において、陰極から有機化合物層への電子注入におけるエネルギー障壁を低下させ、陰極材料の仕事関数に関わらず低駆動電圧を実現する。

【構成】 陰極電極6に接する有機化合物層をドナー(電子供与性)ドーパントとして機能する金属でドーピングした金属ドーピング層5とし、陰極から有機化合物層への電子注入障壁を小さくし、駆動電圧を低下させた有機EL素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陽極電極と陰極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機エレクトロルミネッセント素子において、上記陰極電極との界面に、ドナー（電子供与性）ドーパントとして機能する金属でドーピングした有機化合物層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 請求項1記載の素子において、上記ドナードーパントが、仕事関数が4.2eV以下のアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属を含む遷移金属のうちから選択された1種以上の金属からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 請求項1または2記載の素子において、金属ドーピング層中のドナードーパント濃度が、0.1～99重量%である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項記載の素子において、金属ドーピング層の厚さが、10Å～3000Åである有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項記載の素子において、陰極構成材料の少なくとも一つがアルミニウムである有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、有機EL素子）に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術およびその問題点】発光層が有機化合物から構成される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、有機EL素子）は、低電圧駆動の大面積表示素子を実現するものとして注目されている。Tangらは素子の高効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、正孔と電子がそれぞれ陽極、陰極よりバランスよく注入される構造とし、しかも有機層の膜厚を2000Å以下とすることで、10V以下の印加電圧で1000cd/m<sup>2</sup>と外部量子効率1%の実用化に十分な高輝度、高効率を得ることに成功した（Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)）。

この高効率素子において、Tangらは基本的に絶縁物とみなされる有機化合物に対して、金属電極から電子を注入する際に問題となるエネルギー障壁を低下させるため、仕事関数の小さいMg（マグネシウム）を使用した。その際、Mgは酸化しやすく、不安定であるとの、有機表面への接着性に乏しいので比較的安定で、しかも有機表面に密着性の良いAg（銀）と共に蒸着により合金化して用いた。

【0003】凸版印刷株式会社のグループ（第51回応用物理学会学術講演会、講演予稿集28a-PB-4、p.1040）およびバイオニア株式会社のグループ（第54回応用物

理学会学術講演会、講演予稿集29p-ZC-15、p.1127）は、Mgより更に仕事関数の小さいLi（リチウム）を用いAl（アルミニウム）と合金化する事により安定化させ陰極として用いることにより、Mg合金を用いた素子より低い駆動電圧と高い発光輝度を達成している。また、本発明者らは有機化合物層上にLiを単独で10Å程度に極めて薄く蒸着し、その上から銀を積層した二層型陰極が低駆動電圧の実現に有効であることを報告している（IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)）。

【0004】さらに、最近ではUNIAX社のPeiらが、ポリマー発光層にLi塩をドーピングし、駆動電圧を低下する事に成功している（Science, 269, 1086 (1995)）。これは電圧印加によってポリマー発光層中に分散したLi塩を解離させ、陰極と陽極近傍にそれぞれLiイオンと対イオンを分布させることにより電極近傍のポリマー分子をin situでドーピングするものである。この場合、陰極近傍のポリマーはドナー（電子供与性）ドーパントであるLiによって還元されたラジカルアニオン状態で存在するため、陰極からの電子注入障壁はLiドーピングしない場合より極めて低くなる（Science, 269, 1086 (1995)）。

【0005】しかしながら、MgやLiの合金電極においても電極の酸化等による素子劣化が起こる上、配線材料としての機能を考慮しなければならないので、合金電極では電極材料選択において制限を受ける。本発明者らの二層型陰極では、Li層の厚みが20Å以上では陰極として機能しない（IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)）。また、Peiらの発光層中に塩を添加して電界にて解離させるin situドーピング法では、解離したイオンの電極近傍までの移動時間が律速となり、素子応答速度が著しく遅くなる欠点がある。

## 【0006】

【発明の目的】本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は陰極から有機化合物層への電子注入におけるエネルギー障壁を低下させることにより、陰極材料の仕事関数に関わらず低駆動電圧を実現することを目的とする。本発明の他の目的は、Alの様な従来より配線材として一般に用いられてきた安価で安定な金属を陰極材料として単独で用いた場合でも、上述の合金を電極として用いた場合と同様、若しくはそれ以上の特性を発現しうる素子を提供することである。

## 【0007】

【発明の概要】本発明は、陰極に接する有機化合物層をドナー（電子供与性）ドーパントとして機能する金属でドーピングすると、陰極から有機化合物層への電子注入障壁が小さくなり、駆動電圧を低下させることができることを見い出して完成されたものである。すなわち、本発明の有機EL素子は、対向する陽極電極と陰極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機EL素子において、陰極電極との間に、

ドナードーパントとして機能する金属でドーピングした有機化合物層を金属ドーピング層として有することを特徴としている。ドナードーパントは、より具体的には、仕事関数が4.2eV以下の中カリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属を含む遷移金属のいずれか一つ以上から構成することができる。また、金属ドーピング層のドーパント濃度は、0.1～99重量%とすることが好ましく、金属ドーパント層の厚さは、10Å～3000Åとすることが好ましい。

## 【0008】

【発明の実施形態】図1は、本発明による有機EL素子の一実施形態を示す模式図である。ガラス基板(透明基板)1上には、順に、陽極電極を構成する透明電極2、正孔輸送性を有する正孔輸送層3、発光層4、金属ドーピング層5および陰極となる背面電極6を積層してなっている。これらの要素(層)のうち、ガラス基板(透明基板)1、透明電極2、正孔輸送層3、発光層4、および陰極電極6は周知の要素であり、金属ドーピング層5が本発明で提案した要素(層)である。有機EL素子の具体的な積層構成としては、この他、陽極/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔注入層/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/金属ドーピング層/陰極、などが挙げられるが、本発明による有機EL素子は、金属ドーピング層5を陰極電極6との界面に有するものであればいかなる素子構成であっても良い。

【0009】有機EL素子では陰極から基本的に絶縁物である有機化合物層への電子注入過程は、陰極表面での有機化合物の還元、すなわちラジカルアニオン状態の形成である(Phys. Rev. Lett., 14, 229 (1965))。本発明の素子においては、予め有機化合物の還元剤となりうるドナー(電子供与性)ドーパント物質である金属を陰極に接触する有機化合物層中にドーピングする事により、陰極電極からの電子注入に際するエネルギー障壁を低下させることができる。金属ドーピング層5は、このようにドナードーパントとして機能する金属をドーピングした有機化合物層である。金属ドーピング層5中には、すでにドーパントにより還元された状態(すなわち電子を受容し、電子が注入された状態)の分子が存在するので、電子注入エネルギー障壁が小さく、従来の有機EL素子と比べて駆動電圧を低下できる。しかも陰極には一般に配線材として用いられている安定なAlのような金属を使用できる。

【0010】この場合、ドナードーパントは有機化合物を還元することのできるLi等のアルカリ金属、Mg等のアルカリ土類金属、希土類金属を含む遷移金属であれば特

に限定はない。特に、仕事関数が4.2eV以下の金属が好適に使用でき、具体例としてLi、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Mg、Sm、Gd、Yb、などが挙げられる。

【0011】金属ドーピング層中のドーパント濃度は特に限定されないが、0.1～99重量%であることが好ましい。0.1重量%未満では、ドーパントにより還元された分子(以下、還元分子)の濃度が低すぎドーピングの効果が小さく、99重量%を超えると、膜中の金属濃度が有機分子濃度をはるかに超え、還元分子の濃度が極端に低下するので、ドーピングの効果も下がる。また、この金属ドーピング層の厚みは、特に限定されないが10Å～3000Åが好ましい。10Å未満では、電極界面近傍に存在する還元分子の量が少ないのでドーピングの効果が小さく、3000Åを超えると有機層全体の膜厚が厚すぎ、駆動電圧の上昇を招くので好ましくない。

【0012】上記金属ドーピング層5の成膜法は、いかなる薄膜形成法であってもよく、たとえば蒸着法やスパッタ法が使用できる。また、溶液からの塗布で薄膜形成が可能な場合には、スピンドーティング法やディップコーティング法などの溶液からの塗布法が使用できる。この場合、ドーピングされる有機化合物とドーパントを不活性なポリマー中に分散して用いても良い。

【0013】発光層、電子輸送層、金属ドーピング層として使用できる有機化合物としては、特に限定はないが、p-テルフェニルやクアテルフェニルなどの多環化合物およびそれらの誘導体、ナフタレン、テトラセン、ビレン、コロネン、クリセン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ナフタセン、フェナントレンなどの縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェナントロリン、パソフェナントロリン、フェナントリシン、アクリシン、キノリン、キノキサリン、フェナジンなどの縮合複素環化合物およびそれらの誘導体や、フルオロセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロベンタジエン、オキシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチレン、メロシアニン、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体などを挙げることができる。

【0014】また、特開昭63-295695号公報、特開平8-22557号公報、特開平8-81472号公報、特開平5-9470号公報、特開平5-17764号公報に開示されている金属キレート錯体化合物、特に金属キレート化オキサノイド化合物では、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス[ベンゾ(f)-8-キノリノラト]亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム

ム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウムなどの8-キノリノラトあるいはその誘導体を配位子として少なくとも一つ有する金属錯体が好適に使用される。

【0015】特開平5-202011号公報、特開平7-179394号公報、特開平7-278124号公報、特開平7-228579号公報に開示されているオキサジアゾール類、特開平7-157473号公報に開示されているトリアジン類、特開平6-203963号公報に開示されているスチルベン誘導体およびジスチリルアリーレン誘導体、特開平6-132080号公報や特開平6-88072号公報に開示されているスチリル誘導体、特開平6-100857号公報や特開平6-207170号公報に開示されているジオレフィン誘導体も発光層、電子輸送層、金属ドーピング層として好ましい。

【0016】さらに、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤も使用でき、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2,5-ビス(5,7-ジ-t-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアゾール、4,4'-ビス(5,7-t-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4,4'-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2,5-ビス(5,7-ジ-t-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2,5-ビス[5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,5-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、4,4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト(1,2-d)オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2,2'-(p-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0017】ジスチリルベンゼン系化合物としては、例えば歐州特許第0373582号明細書に開始されているものを用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどが挙げられる。

【0018】また、特開平2-252793号公報に開示されて

いるジスチリルピラジン誘導体も発光層、電子輸送層、金属ドーピング層として用いることができる。その代表例としては、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ピレニル)ビニル]ピラジンなどが挙げられる。

【0019】その他、歐州特許第388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示されているジメチリディン誘導体を発光層、電子輸送層、金属ドーピング層の材料として用いることもできる。その代表例としては、1,4-フェニレンジメチリディン、4,4'-フェニレンジメチリディン、2,5-キシリレンジメチリディン、2,6-ナフチレンジメチリディン、1,4-ビフェニレンジメチリディン、1,4- $\alpha$ -テレフェニレンジメチリディン、9,10-アントラセンジルジメチリディン、4,4'-(2,2-ジ-t-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、4,4'-(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル、など、及びこれらの誘導体や、特開平6-49079号公報、特開平6-293778号公報に開示されているシラナミン誘導体、特開平6-279322号公報、特開平6-279323号公報に開示されている多官能スチリル化合物、特開平6-107648号公報や特開平6-92947号公報に開示されているオキサジアゾール誘導体、特開平6-206865号公報に開示されているアントラセン化合物、特開平6-145146号公報に開示されているオキシネイト誘導体、特開平4-96990号公報に開示されているテトラフェニルブタジエン化合物、特開平3-296595号公報に開示されている有機三官能化合物、さらには、特開平2-191694号公報に開示されているクマリン誘導体、特開平2-196885号公報に開示されているペリレン誘導体、特開平2-255789号に開示されているナフタレン誘導体、特開平2-289676号及び特開平2-88689号公報に開示されているフタロペリノン誘導体、特開平2-250292号公報に開示されているスチリルアミン誘導体などが挙げられる。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0020】正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として使用されるアリールアミン化合物類としては、特に限定はないが、特開平6-25659号公報、特開平6-203963号公報、特開平6-215874号公報、特開平7-145116号公報、特開平7-224012号公報、特開平7-157473号公報、特開平8-48656号公報、特開平7-12626号公報、特開平7-188130号公報、特開平8-40995号公報、特開平8-40996号公報、特開平8-40997号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-101911号公報、特開平7-97355号公報に開示されているアリールアミン化合物類が好ましく、例えば、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(4-

ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、1,1-ビス(4-ジ-p-トリアミノフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ジ-p-トリアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン、N,N,N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノ-ビフェニルN-フェニルカルバゾール、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4''-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4''-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニル-アミノ]p-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-フエナントリル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ペリエニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、2,6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン、2,6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン、2,6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン、4,4''-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル、4,4'-ビス{N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)フェニル]アミノ}ビフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ピレニル)-アミノ]ビフェニル、2,6-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン、4,4''-ビス(N,N-ジ-p-トリルアミノ)ターフェニル、ビス(N-1-ナフチル)(N-2-ナフチル)アミンなどがある。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0021】さらに、正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として、上述の有機化合物をポリマー中に分散したものや、ポリマー化したものも使用できる。ポリパラフェニレンビニレンやその誘導体などのいわゆるπ共役ポリマー、ポリ(N-ビニルカルバゾール)に代表さ

れるホール輸送性非共役ポリマー、ポリシラン類のシグマ共役ポリマーも用いることができる。

【0022】ITO電極上に形成する正孔注入層としては、特に限定はないが、銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類および無金属フタロシアニン類、カーボン膜、ポリアニリンなどの導電性ポリマーが好適に使用できる。さらに、前述のアリールアミン類に酸化剤としてルイス酸を作用させ、ラジカルカチオンを形成させて正孔注入層として用いることもできる。

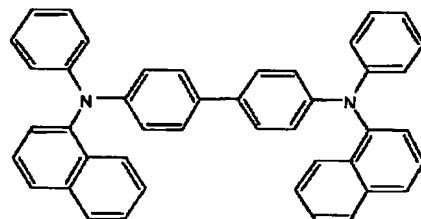
【0023】陰極電極には、空気中で安定に使用できる金属であれば限定はないが、特に配線電極として一般に広く使用されているアルミニウムが好ましい。

【0024】[実施例] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、有機化合物および金属の蒸着には、真空機工社製VPC-400 真空蒸着機を使用し、スピンドルコーティングにはミカサ社製IH-D3 スピンドルコーティングを使用した。膜厚の測定はスローン社製DekTak3ST 触針式段差計を用いた。素子の特性評価には、菊水PBX 40-2.5 直流電源、岩通VOAC-7510 マルチメーター、トプコンBM-8 輝度計を使用した。素子のITO を陽極、Alを陰極として直流電圧を1V/2秒の割合でステップ状に印加し、電圧上昇1秒後の輝度および電流値を測定した。また、ELスペクトルは浜松ホトニクスPMA-10オプチカルマルチチャンネルアナライザを使用して定電流駆動し測定した。

### 【0025】実施例1

図1の積層構成の有機EL素子に本発明を適用したものである。ガラス基板1上に、陽極透明電極2として、シート抵抗 $15\Omega/\square$ のITO（インジウム-スズ酸化物、旭硝子社製電子ビーム蒸着品）がコートされている。その上に正孔輸送性を有する下記式1：

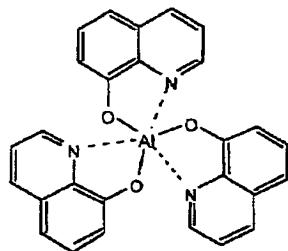
### 【化1】



で表される  $\alpha$ NPD を  $10^{-6}$  torr 下で、3 Å/秒の蒸着速度で 400 Å の厚さに成膜し、正孔輸送層 3 を形成した。

【0026】次に、前記正孔輸送層3の上に、発光層4として緑色発光を有する下記式2：

【化2】



で表されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体層(以下「Alq」という)4を正孔輸送層3と同じ条件で300Åの厚さに真空蒸着して形成した。次に、前記発光層4の上に金属ドーピング層5として、AlqとLiをLiが1.5重量%となるように各々の蒸着速度を調整して400Å成膜した。最後に、前記金属ドーピング層5の上に陰極となる背面電極6としてAlを蒸着速度15Å/秒で1000Å蒸着した。発光領域は縦0.5cm、横0.5cmの正方形状とした。前記の有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるAl6との間に、直流電圧を印加し、発光層Alq4からの緑色発光の輝度を測定した。図2、図3中の丸プロットは輝度-電圧特性、輝度-電流密度特性を示すもので、最高39000cd/m<sup>2</sup>の高輝度を12Vにおいて示した。このときの電流密度は800mA/cm<sup>2</sup>であった。また、1000cd/m<sup>2</sup>の輝度は8Vで得られた。

【0027】比較例1

実施例1と同じく、ITO上にまず正孔輸送層として $\alpha$ NPDを400 Åの厚さに成膜し、その上に、発光層としてAlqを正孔輸送層と同じ条件で600 Åの厚さに真空蒸着して形成した。そして、Alqの上から陰極としてAlを2000 Å蒸着した。図2、図3の三角プロットはこの素子の輝度-電圧特性、輝度-電流密度特性を示すものであり、15Vで最高6700cd/m<sup>2</sup>の輝度しか与えなかった。また、1000cd/m<sup>2</sup>の輝度を得るのに、13Vを印加する必要があった。この実験から駆動電圧を下げるのに金属ドーピング層5が有効であることがわかる。

### 【0028】比較例2

実施例1と同条件で、ITO上にまず正孔輸送層として $\alpha$ -NPDを400Åの厚さに成膜し、その上に、AlqとLiをLiが1.5重量%となるように300Åの厚さに真空蒸着して形成し、その上からAlqを単独で300Å蒸着した。そして、Alqの上から陰極としてAlを1000Å蒸着した。この素子は25Vで最高8cd/m<sup>2</sup>の輝度しか与えなかった。この結果はLiでドーピングしたAlq層が、陰極近傍にあることが高輝度化に必要不可欠であることを示している。さらに、素子からの発光スペクトルはAlq本来のスペクトルよりブロードになり、蛍光性が低下していた。これは、AlqがLiドーピングにより還元され、Alqのエネルギー準位が変化したことを示唆している。このことはLiドーピングしたAlq膜の紫外、可視吸収スペクトルの変化からも確認した。

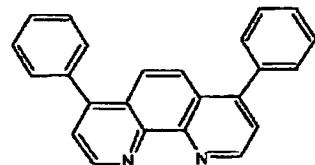
【0029】比較例3

実施例1と同じく、ITO上にまず正孔輸送層として $\alpha$ -NPDを400Åの厚さに製膜し、その上に、発光層としてAlqを正孔輸送層と同じ条件で600Åの厚さに真空蒸着して形成した。そして、Alqの上から陰極としてMgとAgを重量比で10:1となるよう1500Å蒸着した。この素子は13Vで最高17000cd/m<sup>2</sup>の輝度を与えた。また、1000cd/m<sup>2</sup>の輝度を得るのに、9.5V印加する必要があった。実施例1の金属ドーピング層を有する素子では8Vであるので、合金陰極より金属ドーピング層を用いた素子の方が駆動電圧が低く、最高輝度も高いことがわかった。

### 【0030】実施例2

ITO 上に、正孔輸送層 3 として  $\alpha$ -NPD を 400 Å、発光層 4 として Alq を 300 Å 真空蒸着した後、下記式 3：

【化3】



で示されるバソフェナントロリンとLiを金属ドーピング層5としてLi濃度が2重量%となるよう300 Åの厚みに共蒸着した。その上から、陰極電極6として、Alを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧12Vで最高輝度28000cd/m<sup>2</sup>と電流密度820mA/cm<sup>2</sup>を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

〔0031〕比較例5

ITO 上に、正孔輸送層として  $\alpha$ -NPD を 400 Å、発光層として Alq を 300 Å 真空蒸着した後、バソフェナントロリンのみを 300 Å 蒸着した。その上から、陰極電極として Al を 1000 Å 蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧 15V で電流密度 270 mA/cm<sup>2</sup>、最高輝度 9500 cd/m<sup>2</sup> しか与えず、実施例 4 におけるバソフェナントロリン層への Li ドーピングが、駆動電圧の低下に有効であることがわかる。

### 【0032】審施例3

ITO 上に、正孔輸送層3として $\alpha$  NPD を400 Å、発光層4としてAlq を600 Å 真空蒸着した後、Alq とMgを金属ドーピング層5としてMgが93重量%となるように20Åの厚みに共蒸着した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å 蒸着し素子を作製した。この素子は最高輝度2800 0cd/m<sup>2</sup>、電流密度920mA/cm<sup>2</sup> を与え、実施例1と同じく高輝度を与えた。

### 【0033】審施例4

ITO 上に1000Åのポリパラフェニレンビニレン (PPV) をBurroughesらの方法 (Nature, 347, 539 (1990) ) により発光層4として成膜した。分子量20万のポリスチレンとジフェニルアントラセンを重量比で2:1となるようテトラヒドロフランに溶解させた後、ジフェニルアントラセンに対し、2重量%のLiを分散し、摺拌し、ジフ

エニルアントラセンと反応させた。そのテトラヒドロフラン溶液を用いPPV 上にアントラセン/Liを含有するポリスチレン膜を窒素雰囲気中でスピンドーピングし、50Åの金属ドーピング層とした。その上から、陰極電極6としてAlを1000Å蒸着し素子を作製した。この素子からはPPV 層からの黄緑色発光が観測され、最高輝度420cd/m<sup>2</sup> を示した。

【0034】比較例6

実施例7と同様の方法でITO 上に1000ÅのPPV を成膜した後、Alを1000Å蒸着し素子を作製した。この素子からもPPV 層からの黄緑色発光が観測されたが、最高輝度400cd/m<sup>2</sup> しか示さなかった。これより実施例7における金属ドーピング層が駆動電圧の低下に効果的であることがわかる。

【0035】

【発明の効果】以上の如く、本発明の有機EL素子はドナー（電子供与性）ドーパント金属を有機化合物層にドーピングした金属ドーピング層を陰極電極との界面に設け

ることによって、駆動電圧が低く、高効率、高輝度発光素子の作製を可能にした。したがって、本発明の有機EL素子は、実用性が高く、表示素子や光源としての有効利用を期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の積層構造例を示す模式断面図である。

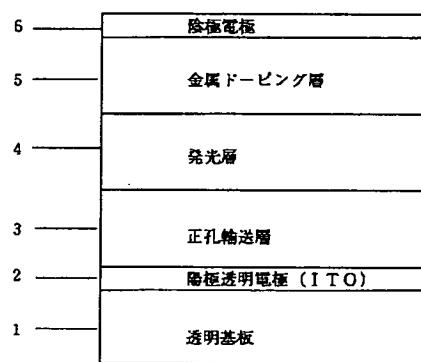
【図2】本発明の有機EL素子と比較例の輝度-電圧特性を示すグラフ図である。

【図3】本発明の有機EL素子と比較例の輝度-電流密度特性を示すグラフ図である。

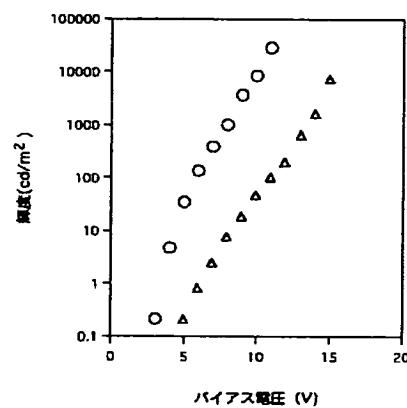
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 陽極透明電極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 金属ドーピング層
- 6 陰極電極

【図1】



【図2】



【図3】

